

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- ✓ • BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-206963

(43) 公開日 平成6年(1994)7月26日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/10	N F T	8620-4 J		
18/08	N G X	8620-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平5-306108	(71) 出願人	390023607 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト BAYER AKTIENGESELLS CHAFT ドイツ連邦共和国デー51368 レーフエル クーゼン (番地なし)
(22) 出願日	平成5年(1993)11月12日	(72) 発明者	ヴォルフガング・プロイアー ドイツ連邦共和国デー51375 レーフエ ルクーゼン、アム・エゼルスダム 1
(31) 優先権主張番号	P 4 2 3 8 6 2 9 . 2	(72) 発明者	フリードマン・ミュラー ドイツ連邦共和国デー41470 ノイス、 アム・シュタイナツカー 5
(32) 優先日	1992年11月16日	(74) 代理人	弁理士 川原田 一穂
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プレポリマーをモノマーと部分的に混合することによるポリウレタンプレポリマーの転換の連続的制御方法

(57) 【要約】

【目的】 実質的に線状のポリイソシアネートプレポリマーの連続的製法を提供すること。

【構成】 反応器中でジイソシアネートとヒドロキシル基末端ポリオールとからなる混合物を反応させ、反応器からプレポリマーを除去し、プレポリマーの一部を、プレポリマーが新たに加えられた混合物と混合されるように反応段階へ戻す。これらのプレポリマーは続いて鎖延長されて熱可塑的に加工できるポリウレタンエラストマーを形成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 1) a) 1種又はそれ以上のジイソシアネートと、

b) 1種又はそれ以上の実質的に線状のヒドロキシル末端ポリオールとをポリオールに対するジイソシアネートのモル比が1.3:1.0~15.0:1.0であるように含んでなる混合物を反応器内で反応させてプレポリマーを形成し、

2) 前記プレポリマーを前記反応器から除去し、そして

3) 前記プレポリマーの一部を工程1)に再循環させる

各工程からなるポリイソシアネートプレポリマーの連続的製造方法において、前記プレポリマーを新たに加えられた混合物と激しく攪拌し、これにより、実質的に完全に反応した形で存在する前記反応器を去る前記製造されたポリイソシアネートプレポリマーの転換を増進させることを特徴とする、ポリイソシアネートプレポリマーの連続的製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は形成されたプレポリマーを新たに加えられた反応混合物と部分的に逆混合 (back-mixing) すなわち再循環 (recycling) させることによって、実質的に線状のポリイソシアネートプレポリマーを連続的に製造する方法に関する。又、この発明は製造されたプレポリマーを続いて鎖延長剤と反応させることにより、熱可塑的に加工できるポリウレタンエラストマーを形成することに関する。

## 【0002】

【従来の技術】熱可塑性ポリウレタンエラストマー (TPUs) は公知になってからしばらくたつ。それらは、優れた機械的特性と、安価な熱可塑的加工という公知の長所とを組合わせているため、工業的に重要である。広範囲に及ぶ機械的特性は異なる化学合成成分の使用を通して達成し得る。TPUs、その特性および用途に関する再吟味はたとえばクスツトツフェ (Kunststoff) 68 (1978)、ページ819~825、あるいはカウトシュック (Kautschuck)、グミ (Gummi)、クスツトツフェ35 (1982)、ページ568~584に見出すことができる。TPUsは線状ポリオール、つまり一般にポリエステルか又はポリエーテルのいずれかと、有機ジイソシアネートと、短鎖ジオール (すなわち鎖延長剤) とから合成される。全てのポリウレタンエラストマーの場合と同様に、合成方法は複数工程 (すなわちプレポリマー法) によるか、又は、全ての成分を一段階 (ワンショット法) で同時に反応させるいずれかによって、実施することができる。プレポリマー法においては、イソシアネート含有プレポリマーは一段階でポリオールとジイソシアネートか

ら形成され、そして続く2番目の工程で鎖延長剤と反応する。この方法はワンショット法よりも優れた反応制御と優れた相分離とをもたらす。

【0003】TPUsは連続的か非連続的のどちらでも製造し得る。最も有名な工業的製造方法はいわゆるベルト法と押出機法である。英国特許第1057018号によると、プレポリマーはバッチで100℃より低い温度で実質的に線状のポリヒドロキシル化合物と過剰の有機ジイソシアネートから製造され、次いで冷却され、そして計量型ポンプにより混練頭部に供給され、そこで一定量の低分子量ジオールと混合される。得られた反応混合物は130℃に加熱されたコンベヤベルトに移される。反応生成物はそれから破碎され、加熱される。プレポリマーのバッチ製造に要求される1~2時間の長い反応時間は、この方法を経済的に不利なものにしている。その上、プレポリマーの形成は熱可塑的加工性にとって有害な架橋を伴ない得る。

【0004】たとえばドイツ公告公報第1964834号又はドイツ公開公報第2059570号に記載されている押出機法において、合成成分、すなわちポリヒドロキシル化合物、ジイソシアネートおよび低分子量グリコールは押出機に導入される。これらは個々に、あるいは予め混合された形か、またはポリヒドロキシル化合物とジイソシアネートの予備付加物としてのいずれかで押出機中へ直接導入され、そして押出機中での反応は一定の製造条件の下で実施される。プレポリマー法 (タンク反応器におけるバッチ又は押出機中において連続的に) とワンショット法の両者とも押出機に適用し得る。このようにして製造された熱可塑性ポリウレタンはストランドの形で押出され、次いで冷却され、そして破碎される。この方法で製造されたTPUsの不利な点は、全ての用途に対し均一に良好な特性を有さないことである。同じ組成のTPUsでもそれが押出機法で製造される場合は透明であり、そしてそれがベルト法で製造される場合には不透明である。不透明なTPUsは容易にフィルムに加工し得るが、透明なTPUsはブロッキングを起す傾向があるため、この目的に余り適さない。バッチプレポリマー法は再び前述した不利が伴なわれる。プレポリマーの形成が押出機の中で連続的に又はワンショット法で実施される場合には、出発物質間の反応性の差異は製造条件を通して修正することが困難であるか、又は不可能ですらある。すなわち、プレポリマー反応はどのように制御することが困難であるか、又は不可能ですらある。原料の変動はTPUsの品質に悪影響を及ぼす。

【0005】ドイツ公告公報第4217364号によって開示され、最近記述された多段階方法によって改良が提供され、そこではプレポリマーは選択的に第一段階で製造される。この方法の不利な点は、實際上、制御が難しいということである。反応器の容量は全然変動すること

ができないが、一方、滞留時間は副反応とともに限定された処理量と反応器の温度のために狭く限定された範囲内で変化し得るのみである。そのため、用いられる出発物質間の反応性の差異は、反応条件における変化を通じて限定された程度に修正されるのみである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】したがって、硬質の射出成形タイプと柔軟なフィルムタイプの両者のTPUsの製造のため、ポリイソシアネートプレポリマーが選択的に制御下で製造できる経済的かつ実施可能な方法に対する要求が、依然として存在する。

【0007】

【課題を解決するための手段】ポリイソシアネートプレポリマーの製造を首尾よく制御する連続的方法が見出された。この連続的方法は、

- 1) a) 1種又はそれ以上のジイソシアネートと、
  - b) 1種又はそれ以上の線状のヒドロキシル末端ポリオールとをポリオールに対するジイソシアネートのモル比が1.3:1.0~15.0:1.0であるように含んでなる混合物を反応器内で反応させてプレポリマーを形成し、
  - 2) 前記プレポリマーを前記反応器から除去し、そして
  - 3) 前記プレポリマーを工程1)に再循環させる
- 各工程からなるポリイソシアネートプレポリマーの連続的製造方法において、前記プレポリマーを新たに加えられた混合物と激しく攪拌し、これにより実質的に完全に反応された形態で存在する前記反応器から去る製造されたポリイソシアネートプレポリマーの転換を増進させる。

【0008】適当なポリオールはポリエステル、ポリエーテル、ポリカーボネート又はそれらの混合物を包含する。適当なポリエーテルオールはアルキレン基に2~4ケの炭素原子を有する1種又はそれ以上のアルキレンオキシドを、結合された形で2ケの活性水素原子を含有する出発分子と反応させることにより製造し得る。適当なアルキレンオキシドの具体例は、エチレンオキシド、1,2-プロピレンオキシド、エピクロロヒドリンおよび1,2-および2,3-ブチレンオキシドを包含する。エチレンオキシド、プロピレンオキシド、および1,2-プロピレンオキシドとエチレンオキシドの混合物がアルキレンオキシドとして好ましく用いられる。アルキレンオキシドは個々に、連続して交互に、あるいは混合物の形で使用し得る。適当な出発分子はたとえば水；N-アルキルジエタノールアミン、たとえばN-メチルジエタノールアミンのようなアミノアルコール；およびエチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオールおよび1,6-ヘキサジオールの如きジオールを包含する。出発分子の混合物も使用し得る。他の適当なポリエーテルオールはテトラヒ

ドロフランのヒドロキシ官能性重合生成物を包含する。三官能性ポリエーテルオールを、二官能性ポリエーテルオールの重量に基づいて0~30重量%の量で用いることも可能である。

【0009】実質的に線状のポリエーテルオールは好ましくは500~5000の分子量を有する。これらは個々に用いることもできるし、又互いの混合物の形で用いることもできる。適当なポリエステルオールはたとえばC<sub>2-12</sub>ジカルボン酸と多価アルコールとから製造することができる。C<sub>4-6</sub>ジカルボン酸を用いることが好ましい。適当なジカルボン酸はたとえばコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸およびセバシン酸のようなたとえば脂肪族ジカルボン酸；およびたとえばフタル酸、イソフタル酸およびテレフタル酸のような芳香族ジカルボン酸を包含する。ジカルボン酸は個々にか、又は混合物の形のいずれかで使用し得る。適当な混合物はたとえばコハク酸、グルタル酸およびアジピン酸の混合物を包含する。ポリエステルオールを製造するためには、ジカルボン酸それ自身を用いる代わりに、たとえばアルコール部分に1~4ケの炭素原子を有するカルボン酸ジエステル、カルボン酸無水物、又はカルボン酸塩化物のような対応するジカルボン酸誘導体を用いることが有利である。多価アルコールのいくつかの具体例は、たとえばエチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,10-デカンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパン、1,3-プロパンジオールおよびジプロピレングリコールのような、2~10ケ、好ましくは2~6ケの炭素原子を有するグリコールを包含する。多価アルコールは要求される特性に依存して、個々にか又は任意に互の混合物の形のどちらでも使用し得る。カルボン酸と前述したジオールとのエステルも又、ポリオール成分として用いるのに適している。特に、1,4-ブタンジオールおよび/又は1,6-ヘキサジオールのような4~6ケの炭素原子を有するジオール、ω-ヒドロキシカルボン酸のようなω-ヒドロキシカルボン酸の縮合物および好ましくはたとえば任意に置換されたω-カプロラク톤のようなラク톤の重合生成物である。

【0010】好ましいポリエステルオールは、エタンジオールポリアジベート、1,4-ブタンジオールポリアジベート、エタンジオール/1,4-ブタンジオールポリアジベート、1,6-ヘキサジオールネオペンチルグリコールポリアジベート、1,6-ヘキサジオール/1,4-ブタンジオールポリアジベートおよびポリカプロラクトンである。ポリエステルオールは500~5000の範囲の分子量を有する。適当な有機ジイソシアネートは、たとえばユータス リービヒス アナレンドル ケミエ (Justus Liebig's Annalen der chemie) 562, ページ75

ー136に記述されている種類の、脂肪族、脂環式、芳香族脂肪族、複素環式および芳香族ジイソシアネートである。

【0011】次のジイソシアネートは具体例として記述される。たとえばヘキサメチレンジイソシアネートのような脂肪族ジイソシアネート；たとえばイソホロンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサジイソシアネート、1-メチル-2, 4-および2, 6-シクロヘキサジイソシアネートおよび対応する異性体混合物、4, 4'-, 2, 4'-および2, 2'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートおよび対応する異性体混合物のような脂環式ジイソシアネート；およびたとえば2, 4-トルイレンジイソシアネート、2, 4-および2, 6-トルイレンジイソシアネートの混合物、4, 4'-, 2, 4'-および2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-および4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの混合物、ウレタン変性液体4, 4'-および/または2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアネート-1, 2-ジフェニルエタンおよび1, 5-ナフチレンジイソシアネートのような芳香族ジイソシアネート。好ましいイソシアネートは次の化合物を包含する。1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを96重量%以上含有するジフェニルメタンジイソシアネート異性体混合物、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよび1, 5-ナフチレンジイソシアネート。

【0012】前述したジイソシアネートは、用いられる量がもはや熱可塑性ではない架橋化生成物の形成をもたらさないと云う条件で、15%に至る（ジイソシアネートの%に基づいて）ポリイソシアネートと一緒に使用し得る。ポリイソシアネートの適当な具体例は、トリフェニルメタン-4, 4', 4'-トリイソシアネートおよびポリフェニルポリメチレンポリイソシアネートを包含する。好ましい鎖延長剤は2~14ケの炭素原子を含有し、かつ62~500の範囲の分子量を有する脂肪族ジオールである。これらは、たとえばエタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールおよび特に1, 4-ブタンジオールのような脂肪族ジオールを包含する。鎖延長剤としてさらに付け加えられる適当な鎖延長剤は、たとえばテレフタル酸-ビス-エチレングリコール又は-1, 4-ブタンジオールのようなテレフタル酸とC<sub>2-4</sub>グリコールとのエステル；たとえば1, 4-ジ-（β-ヒドロキエチル）-ヒドロキノンのようなヒドロキノンのヒドロキシアリキレンエーテル；たとえばイソホロンジアミン、エチレンジアミン、1, 2-および1, 3-プロピレンジアミン、N-メチル-1, 3-プロピレンジアミンおよびN, N'-ジメチルエチレンジアミンのような（環

状）脂肪族ジアミン；たとえば2, 4-および2, 6-トルイレンジアミン、3, 5-ジエチル-2, 4-および/又は-2, 6-トルイレンジアミン、および第一オルト, ジ, トリー, および/又はテトラ-アルキル-置換4, 4'-ジアミノジフェニルメタンのような芳香族ジアミンを包含する。上述した鎖延長剤の混合物も使用し得る。

【0013】TPUsを製造するために、合成成分は、イソシアネート-反応性基、すなわち特に低分子量ジオール/トリオールおよび高分子ポリオールのOH基、の総量に対するNCO基の当量比が0.9:1~1.20:1および好ましくは0.95:1~1.10:1であるような量で、触媒、助剤および/又は添加剤の存在下又は非存在下に反応し得る。ジイソシアネートのNCO基とジオール成分のヒドロキシル基との間の反応を特に促進する適当な触媒は、たとえばトリエチルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、N-メチルモルホリン、N, N'-ジメチルピペラジン、2-（ジメチルアミノエトキシ）-エタノール、ジアザビスクロ-（2, 2, 2）-オクタンおよびその類似物のような、従来技術から公知である通常の第三アミンである。特に好ましい触媒はたとえばチタン酸エステル、鉄化合物、たとえば錫ジアセテート、錫ジオクトエート、錫ジラウレートのような錫化合物およびたとえばジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、その他の如き脂肪族カルボン酸の錫ジアルキル塩のような有機金属化合物、を包含する。触媒は通常、高分子ポリオール100部につき0.0005~0.1部の量で用いられる。

【0014】触媒の他に、助剤および/又は添加物も又合成成分中に組み込み得る。適当な助剤および/又は添加物は、たとえば滑剤、抑制剤、安定剤（加水分解、光、熱および変色に対する）、防災加工剤、染料、顔料、無機および/又は有機充填剤および補強物質を包含する。補強物質は特に公知の方法により製造し得、かつサイズ剤でコーティングさえない得るたとえば無機繊維のような、繊維状補強物質を包含する。上述した助剤や添加物に関するより詳しい情報は専門家文献に、たとえば“高重合体（High Polymer）”と題されたジェイ. エッチ. サンダー（J. H. Saunders）およびケイ. シー. フリッシュ（K. C. Frisch）による第16巻、ポリウレタンパート1および2、インターサイエンスパブリッシャー、1962および1964、の如き特定主題論文に、又はドイツ公開公報（DE-A）2901774に見出すことができる。

【0015】TPUsに組み込み得る他の追加的な添加成分は、たとえばポリカーボネートおよびアクリロニトリル/ブタジエン/スチレン三元共重合体、より詳しくはABS、のような熱可塑性プラスチックである。又、たとえばゴム、エチレン/ビニルアセテート重合体、ス

チレン/ブタジエン共重合体および他のTPUsのような他のエラストマーも用いることが可能である。たとえばリン酸エステル、フタル酸エステル、アジピン酸エステルおよびセバシン酸エステルのような商業的に入手できる可塑剤も又、TPUsに組み込むのに適している。プレポリマー原料はその融点を越える温度で完全に混合される。混合は好ましくは高剪断混合装置内で実施される。たとえば混練頭部が使用され得、又は高速マルチプルピン混合装置 (multiple-pin mixer) 又はノズルが使用され得る。

【0016】反応温度は100℃を越え、そして好ましくは100~250℃の範囲内にある。管 (tube) 反応器が好ましい連続方法に使用される。管の長さ対直径の比率は好ましくは2:1~20:1の間にある。製造されたプレポリマー反応混合物の一部、たとえば3~20重量%が、反応器の後端から反応器の前端に再循環される。この再循環された部分は、新たに加えられた反応混合物と激しく攪拌され、これにより完全に反応された形にあるプレポリマー転換量を増大させる。それ故、全期間において実質的に完全なプレポリマーの製造は、この再循環工程なしに行なう同じ方法に比べより短い滞留時間かより低い反応温度のいずれかを以って達成され得る。同時に、再循環される反応混合物の量および/又は反応混合物の一部が再循環される温度を制御することによって、プレポリマー形成の生産量を調整することが可能である。

【0017】反応時間 (処理量) および反応温度は、80モル%より多いポリオールが好ましくはこの段階で反応するようにする。滞留時間は10秒から300秒の範囲にある。特に好ましい具体例では、95±5%のプレポリマーの生産量が得られる。1つの好ましい具体例では、反応器は適当な攪拌器の形状大きさを通じて、反応器の前端へ向う反応混合物の逆流 (backward flow: すなわち再循環) が反応器内で攪拌器の速度に依存する程度に達成されるように、攪拌される。適当な攪拌器はたとえば水平に配置された金属ピンを備えた攪拌器 (マルチプルピン攪拌器) を包含する。2番目の好ましい具体例においては、逆流 (すなわち再循環) は、反応器の後端を反応器の前端に結合する—これにより環状路 (loop) が形成される—管を付けることによって保証される。この場合、逆流 (すなわち再循環) の大きさはバルブか又はポンプを通して制御し得る。連結管は好ましくはプレポリマーの温度が100~250℃に達成されるように加熱される。

【0018】プレポリマーを製造するため、攪拌器は静的攪拌器 (static mixer) を備えたノズル—管反応器と環状路との結合を用いることも可能である。部分的な逆流は又、上述した2つの好ましい形態の結合 (すなわち、攪拌器および追加的な管すなわち環状路) によって達成され得る。熱可塑的に加工し得るポリ

ウレタンを製造するために、この発明に従って製造されたプレポリマーは、次に低分子量ジオールおよび任意的に前述したトリオール鎖延長剤と混合しかつ反応する。この段階では高剪断混合装置を用いることが有利である。混練頭部又はスクリー押出機が具体例として挙げられる。次に、反応は押出機又はベルト上で生じる。公知の共ニーダ、より詳しくは押出機たとえば一軸スクリー押出機、二軸スクリー押出機およびバスニーダ (buss kneader) と公知の加熱されたコンベヤベルトが具体例として挙げられる。反応温度はプレポリマーの鎖延長反応が完全な転換に至るように選定され、そして上述した多種の助剤や他の成分の組み合わせは、生成物を最大限に保護しながら実施される。

【0019】この発明の重要な特徴は、反応器の前端に向う反応混合物の逆流の大きさを通じて、80%より多い所望のプレポリマーの製造を確立したことである。温度と滞留時間の公知の変動は、いかなる経済的な製造方法においても狭い範囲内で変化し得るのみである。もし反応温度が上昇すると、副反応もたちまち増加する。滞留時間のいかなる増大も経済的に受け入れられない生産量の減少を急速にもたらす。新しい方法によってプレポリマーの生産量は同じ滞留時間と温度に対し増大する。結果として、反応器の温度は低くすることができる—これにより副反応は少なくなる—又は処理量を増加し得るかどちらかとなる。他方、この発明による方法は、新しい制御の可能性を提供するものであって、出発物質の反応性の差異は、逆流の大きさおよび/又は再循環温度を通じて修正することができる。

【0020】したがって、TPUsは最小限の特性の変動を以って、この発明に従うプレポリマーの製造方法により製造することができる。このようにして得られた生成物は非常に優れた機械的特性を有し、そして射出成形品や押出品の製造に適している。この発明によるプレポリマーの製造の2つの具体例は次の実施例において説明される。次の実施例はさらにこの発明の製造方法の詳細を説明する。前記の明細書中で説明されている発明は、これらの実施例によって精神および範囲のいずれにおいても限定されるべきでない。本技術分野の当業者は、次の手順の条件の公知の変動が用いられ得ることを、容易に理解するであろう。他に指摘がない限り、全ての温度はセ氏度であり、そして全ての部は重量部である。

【0021】

【実施例】

例1 (比較例)

約2.250の分子量を有する1, 4-ブタンジオールポリアジベート100部 (重量による) を120℃に加熱し、マルチプルピン攪拌器を備えた管の中にギヤポンプにより導入した。マルチプルピン攪拌器は全体的に垂直に配置された金属ピンを備えている。溶融した (50℃) 40部 (重量による) の4, 4'-ジフェニルメタ

ンジイソシアネート (MDI) を第2ギヤポンプによって同じ管に送り込んだ。管は長さ対直径の比5.4と、容量250mlを有していた。攪拌器の回転速度は約1000 r. p. mであった。計量速度は46秒の滞留時間に調整された。ポリエステルに基づいて72% (重量による) のプレポリマー収量<sup>1)</sup>が反応器の出口で測定された。反応器の前端における融点は107℃であった。これらの条件の下で反応器内に反応混合物の再循環が生じたか否かを決定するためにチェックがなされた。染料が反応器の後端に導入された。次に、プレポリマーの試料が反応器の1/3の個所の後で採取された。このプレポリマーの試料は染料による色を呈しておらず、これは再循環がなされなかったことを意味する。

【0022】1) プレポリマーの収量の決定：生成物の試料はジブチルアミン溶液中で反応停止した。HClを用いた逆滴定は未反応の残留NCO含量を与えたが、それから収量を計算することができる。

#### 【0023】例2

攪拌器の回転速度を3500 r. p. mに調整したことを除いて、例1におけると同一の出発物質、供給量、装置、その他を用いて同様に試験がなされた。反応器の出口でプレポリマーの収量92% (重量による) が測定された。反応器の前端における融点は137℃であった。これらの条件の下で反応器内で反応混合物が再循環されているか否かを決定するため、チェックがなされた。染料が反応器の後端に導入された。それから、試料のプレポリマーが反応器の1/3の個所の後で採取された。この試料は明瞭な変色を呈した。したがって、反応器内における逆流 (すなわち再循環) はプレポリマーの収量を著しく増大させた。それ故、攪拌された管反応器においては、プレポリマーの製造は反応器内における速度調整された逆流 (すなわちプレポリマーの再循環) によって明確に調整し得る。

#### 【0024】例3~11 (比較例およびこの発明の実施例)

分子量約2000のポリブチレンオキシド100部 (重量による) が出発温度 (次表に示されているとおり) に加熱され、例2において記述したようなマルチプルピン攪拌器の中へギヤポンプを用いて送り込まれた。攪拌器の回転速度は約3500 r. p. mであった。44部 (重量による) の溶融した (50℃) 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) が第2ギヤポンプによって同じ反応器の中へ送り込まれた。反応器管は長さ対直径の比8と390mlの容量を有していた。反応器の後端において、加熱された管が主流から分岐し、

短い距離でギヤポンプを介して反応器の前端に導かれた (すなわち環状路) (管反応器と環状路の総容量=427ml)。再循環の比はポンプを通じて調整され、そして再循環温度は管の加熱を通じて調整された。計量比は所定の全滞留時間 (総容量：反応器+環状路) に調整された。

【0025】種々の試験 (すなわち、この発明の実施例および比較例) の特性値のデータは表1に説明されている。例3および4, 5から9および10から11は同一の原料を用いて実施された。プレポリマーの部分的再循環および再循環されたプレポリマーの温度を通じて転換の増大がはっきりと示された。これまで公知だった製造制御の可能性は比較例8および9に説明されている。滞留時間の増大は明瞭により低い処理量に帰着するのに対し、出発温度の上昇は製造されたプレポリマーに存在するアロファネート/ビウレット<sup>2)</sup> 架橋の含量の増大をもたらす。したがって、管反応器においてはプレポリマーの製造は要求通り好ましくは加熱された環状路内のプレポリマーの制御された再循環を通じて、調節することができる。その上、生産量 (収量) は明確に旧法に比べて増大する。

【0026】2) アロファネート/ビウレット含量：生成物の試料は50℃においてメタノール/ジメチルスルホキシド溶液で処理され、続いて80℃においてジブチルアミン溶液を用いてアミノリシス化され、HClを用いた逆滴定は製造されたプレポリマーにおいてアロファネートおよびビウレット含量の合計を与える。

#### 【0027】例12

例3~11に従って製造されたプレポリマーは、次にギヤポンプによって導入されたブタンジオール (60℃) 11.5部 (重量による) と、直接的に隣接する混練頭部において連続的に短時間にかつ激しく混合された。得られた反応混合物は140~200℃に外部から加熱された二軸スクリー押出機に直接移された。スクリーウの回転速度は300 r. p. mであった。用いられたスクリーウ押出機は長さ2325mmと直径53mmを有していた。0.6部 (重量による) のビス-エチレンステアリアルアミド (成形助剤) が、ウエイトフィーダ (weight feeder) によってスクリーウの中央部へ連続的に導入された。スクリーウの後端において熱い溶融液はストランドの形で抜き出され、水浴中で冷却され、加工することのできるポリウレタンエラストマーに造粒された。

#### 【0028】

【表1】

表 例3~11

	3'	4	5'	6	7	8'	9'	10	11
反応器容量 (ml)	389	427	389	427	427	389	389	427	427
出発温度	160	160	170	170	170	190	170	160	160
ポリオール (°C)									
滞留時間 (secs.)	52	52	52	52	52	52	80	52	52
逆 流 (%)	0	16	0	5	16	0	0	16	16
逆流温度 (°C)	-	155	-	155	155	-	-	154	165
プレポリマー	80	97	82	90	96	96	98	61	74
収量 (%)									
処理量 (kg/h)	25.7	28.2	25.7	28.2	28.2	25.3	16.7	28.2	28.2
アロファネート/ ビウレット含量 (%重量による)			0.020	0.022	0.020	0.044	0.033		
原料ロット	A	A	C	C	C	C	C	B	B
(異なる反応性速度)									
A=高反応性									
B=中反応性									
C=低反応性									

\* 比較例を示す

【0029】この発明は説明の目的から今まで詳述されてきたが、そのような詳細はもっぱらその目的のためであること、そして特許請求の範囲によって限定される場合を除き、発明の精神および範囲から逸脱することなく本技術分野の当業者により種々の変形がなし得ることは、理解されるべきである。この発明は以下の態様を含む。

【0030】1. 1)

- a) 1種又はそれ以上のジイソシアネートと、
- b) 1種又はそれ以上の実質的に線状のヒドロキシル末端ポリオールとをポリオールに対するジイソシアネートのモル比が1.3:1.0~15.0:1.0となるように含んでなる混合物を反応器内で反応させてプレポリマーを形成し、
- 2) 前記プレポリマーを前記反応器から除去し、そして
- 3) 前記プレポリマーの一部を工程1)に再循環させる各工程からなるポリイソシアネートプレポリマーの連続的製造方法において、前記プレポリマーを新たに加えられた混合物と激しく攪拌し、これにより実質的に完全に反応された形態で存在する反応器から去る前記製造されたポリイソシアネートプレポリマーの転換を増進させる、ポリイソシアネートプレポリマーの連続的製造方法。

【0031】2. 前記ジイソシアネートが、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、96重量%より多い4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを含むジフェニルメタン

ジイソシアネート異性体混合物、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよびそれらの混合物とからなる群より選ばれ、前記ポリオールが、分子量500~5000を有するポリエステル、分子量500~5000を有するポリエーテル、分子量500~5000を有するポリカーボネートおよびそれらの混合物とからなる群より選ばれる、前記1項に記載の方法。

3. 前記ジイソシアネートが、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートである前記2項に記載の方法。

4. 前記反応器が、攪拌器を備えた高剪断混合反応器である前記1項に記載の方法。

5. 前記再循環工程が、前記攪拌器の形状大きさを通じて確立される前記反応器内の逆流によるものである、前記4項に記載の方法。

【0032】6. 前記反応器が、長さ対直径の比2:1~20:1を有する管反応器である、前記1項に記載の方法。

7. 前記再循環工程が、前記反応器の後端を前記反応器の前端と結び付ける付加的な管によるものである、前記6項に記載の方法。

8. 前記管が加熱された管である、前記7項に記載の方法。

9. 前記再循環工程が同時に前記5項および7項又は8項による、前記1項に記載の方法。

10. 前記製造されたポリイソシアネートプレポリマーが、エチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、1,4-ジ- $\beta$ -ヒドロキシエチル- $\beta$ -ヒドロキノンおよびトリオール鎖延長剤とからなる群より選ばれた1種又はそれ以上の鎖延長剤と反応し、これによ



13

り、全反応成分に基づいて全NCO:OHモル比0.95:1~1.1:1を有する熱可塑的に加工し得るポリウレタンエラストマーを形成する、前記1項に記載の方法。

【0033】11. ポリイソシアネートプレポリマーを

14

1種又はそれ以上の鎖延長剤と反応させることにより製造され、そこでは前記ポリイソシアネートプレポリマーは前記1項に記載の方法により製造される、熱可塑的に加工し得るポリウレタンエラストマー。

---

フロントページの続き

(72)発明者 カール・ハインツ・オット  
ドイツ連邦共和国デー51375 レーフエ  
ルクーゼン、パウル・クレー・シュトラ  
セ 54

(72)発明者 ハンス・ゲオルク・ホツベ  
ドイツ連邦共和国デー42799 ライヒリ  
ンゲン、クルラントヴェク 31